

(51)

Int. Cl. 2:

**C 07 D 233/74**

(19)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 F 291/00

**DEUTSCHES****PATENTAMT****Behörden Eigentum****DE 27 34 618 A 1**

(11)

**Offenlegungsschrift 27 34 618**

(21)

Aktenzeichen:

P 27 34 618 5

(22)

Anmeldetag:

1. 8. 77

(43)

Offenlegungstag:

9. 2. 78

(30)

Unionspriorität:

(32)

(33)

(31)

4. 8. 76 V.St.v.Amerika 711200

(54)

Bezeichnung:

Ungesättigte Hydantoinverbindungen und härtbare, ungesättigte  
Hydantoinverbindungen enthaltende Polymere

(71)

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

(74)

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;  
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

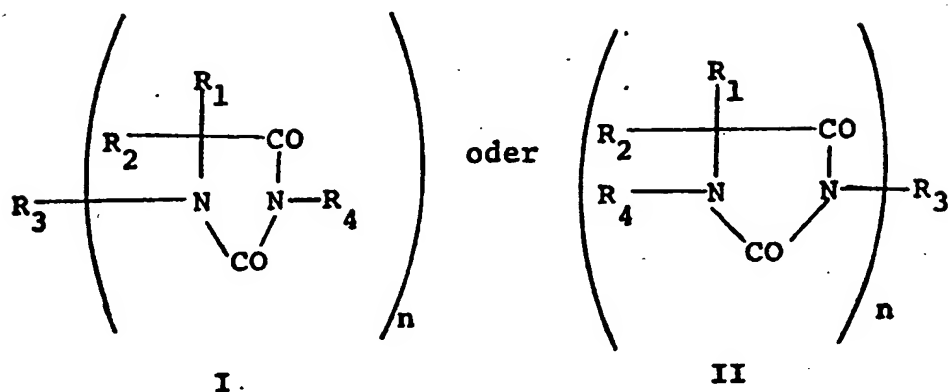
(72)

Erfinder:

Zussman, Hyman W., Greenwich, Conn.; Knell, Martin, Ossining;  
Dexter, Martin, Briarcliff Manor; N.Y. (V.St.A.)**DE 27 34 618 A 1**

Patentansprüche

1. Ein ungesättigtes Hydantoin der Formel I oder II



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen bedeuten,

$R_3$  Vinyl oder Allyl, wenn  $n = 1$  ist, oder, wenn  $n = 2$  oder 3 ist, Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, 3-Oxapentamethylen, 2-Allyloxytrimethylen oder polyvalentes Aralkyl mit 8 bis 12 C-Atomen bedeutet,

$R_4$  Vinyl oder Allyl und

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

mit dem Vorbehalt, dass wenn  $n = 1$  ist,  $R_3$  und  $R_4$  nicht gleichzeitig je Vinyl bedeuten können.

2. Ein Hydantoin der Formel I oder II gemäss Anspruch 1, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Pentamethylen,

$R_3$ , wenn  $n = 1$  ist, Vinyl oder Allyl oder,

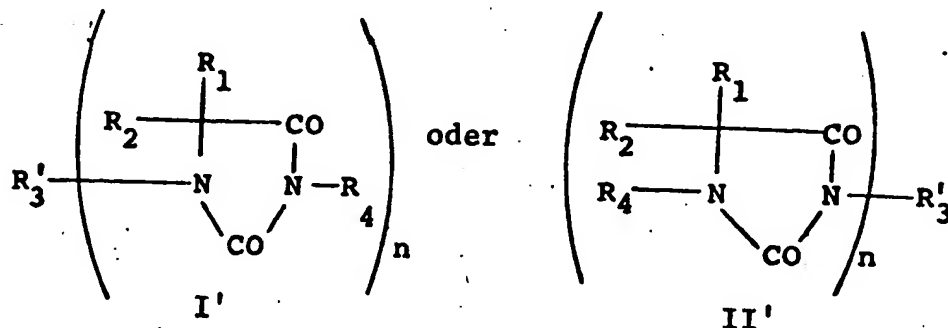
wenn  $n = 2$  oder 3 ist, Alkylen mit 1

bis 2 C-Atomen, 2-Allyloxy-trimethylen, p-Xylylene oder 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trimesitylylen bedeuten und

$R_4$  für Vinyl oder Allyl steht, mit dem Vorbehalt, dass wenn  $n = 1$  ist,  $R_3$  und  $R_4$  nicht gleichzeitig je Vinyl bedeuten können.

3. Eine Verbindung der Formel I oder II gemäss Anspruch 1, worin  $R_1$  und  $R_2$  je Methyl bedeuten.

4. Eine härtbare polymere Zubereitung dadurch gekennzeichnet, dass sie auf 100 Gewichtsteile eines vorwiegend gesättigten Polymeren oder einer Mischung der genannten Polymeren, die in Gegenwart von 1 bis 10 Gewichtsteilen eines organischen Peroxids bei erhöhter Temperatur ohne Peroxid durch Bestrahlung bei Raumtemperatur härtbar sind, 0,1 bis 10 Gewichtsteile einer Hydantoinverbindung der Formel I' oder II' enthält



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen,

$R_3'$  Vinyl, Allyl, Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, 3-Oxapentamethylen, 2-Allyloxytrimethylen oder polyvalentes Aralkyl mit 8 bis 12 C-Atomen,

$R_4$  Vinyl oder Allyl und

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

5. Eine Zubereitung gemäss Anspruch 4, worin in der Hydantoinverbindung der Formel I' oder II'  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Pentamethylen,  $R_3'$ , wenn  $n = 1$ , Vinyl oder Allyl oder, wenn  $n = 2$  oder 3 ist, Alkylen mit 1 bis 2 C-Atomen, 2-Allyloxytrimethylen, p-Xylylen oder 2,4,6-Trimethyl-1, 3,5-mesitylylen bedeuten und  $R_4$  für Vinyl oder Allyl steht.

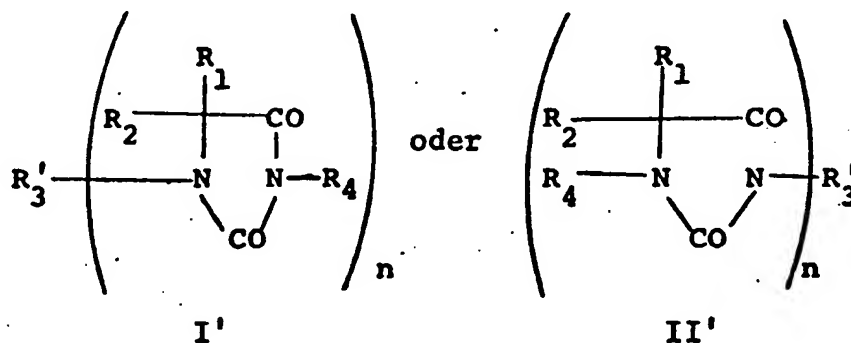
6. Eine Zubereitung gemäss Anspruch 4, worin in der Hydantoinverbindung der Formel I' oder II'  $R_1$  und  $R_2$  je Methyl bedeuten.

7. Eine Zubereitung gemäss Anspruch 4, worin das organische Peroxid aus der Gruppe der Arylperoxide, Acylperoxide, Aralkylperoxide, Alkylperoxide und Ketonperoxide ausgewählt ist.

8. Eine Zubereitung gemäss Anspruch 4, die durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen aus dem radioisotopen Kobalt-60 oder mit Hochenergieelektronen härtbar ist.

9. Eine Zubereitung gemäss Anspruch 4, worin das vorwiegend gesättigte Polymere oder die Mischung des genannten Polymeren ausgewählt ist aus der Gruppe der Polymonoolefine, Copolymeren von Monoolefinen mit andern Monoolefinen, Vinylacetat oder Vinylchlorid, chloriertem Polyäthylen, chlorsulfoniertem Polyäthylen und Poly(vinylchlorid).

10. Ein Verfahren zum Härten eines vorwiegend gesättigten Polymeren oder einer Mischung solcher Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man dem genannten Polymeren oder der Mischung des genannten Polymeren auf 100 Gewichtsteile Polymeres 0 bis 10 Gewichtsteile eines organischen Peroxids und 0,1 bis 10 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I' oder II' einverleibt



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen,

$R_3^1$  Vinyl, Allyl, Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, 3-Oxapentamethylen, 2-Allyloxytrimethylen oder polyvalentes Aralkyl mit 8 bis 12 C-Atomen,

$R_4$  Vinyl oder Allyl und

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und die erhaltene Zubereitung bei erhöhter

Temperatur der Hitze aussetzt, sofern ein Peroxid anwesend ist, oder in Abwesenheit eines Peroxids bei Raumtemperatur einer Bestrahlung unterwirft, um die Härtung des vorwiegend gesättigten Polymeren oder der Mischung solcher Polymeren herbeizuführen.

11. Ein Verfahren gemäss Anspruch 10, worin in der Hydantoinverbindung der Formel I' oder II'  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Pentamethylen,  $R_3'$ , wenn  $n = 1$ , Vinyl oder Allyl oder, wenn  $n = 2$  oder 3 ist, Alkylen mit 1 oder 2 C-Atomen, 2-Allyloxytrimethylen, p-Xylylen oder 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-mesitylylen bedeuten und  $R_4$  für Vinyl oder Allyl steht.

12. Ein Verfahren gemäss Anspruch 10, worin in der Hydantoinverbindung der Formel I' oder II'  $R_1$  und  $R_2$  je Methyl bedeuten.

13. Ein Verfahren gemäss Anspruch 10, worin das organische Peroxid aus der Gruppe der Arylperoxide, Acylperoxide, Aralkylperoxide, Alkylperoxide und Ketonperoxide ausgewählt ist.

14. Ein Verfahren gemäss Anspruch 10, worin die Härtung mittels Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen aus dem radioisotopen Kobalt-60 oder mit Hochenergieelektronen durchgeführt wird.

15. Verfahren gemäss Anspruch 10, worin das vorwiegend gesättigte Polymere oder die Mischung des genannten Polymeren ausgewählt ist aus der Gruppe der Polymonoolefine, Copolymeren von Monoolefinen mit andern Monoolefinen, Vinylacetat oder Vinylchlorid, chloriertem Polyäthylen, chlorsulfontem Polyäthylen und Poly(vinylchlorid).

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41

TELEX 529979

TELEGRAMME: ZUMPAT

POSTSCHECKKONTO:

MÜNCHEN 91139-809, BLZ 700 100 80

BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER  
KTO.-NR. 397997, BLZ 700 306 00

8 MÜNCHEN 2,  
BRAUHAUSSTRASSE 4

Case 3-10650/GC 785+

CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel / Schweiz

Ungesättigte Hydantoinverbindungen und härtbare,  
ungesättigte Hydantoinverbindungen enthaltende Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft ungesättigte Hydantoinverbindungen und härtbare polymere Zusammensetzungen, die ungesättigte Hydantoinderivate enthalten.

Einige ungesättigte Hydantoinderivate sind bekannt. Die britische Patentschrift 846,601 betrifft Vinylderivate von substituierten Monohydantoinen, Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und Polymere sowie Copolymere, die derartige Molekülbestandteile enthalten. 3-Vinyl- und 1,3-Divinylhydantoinderivate werden beschrieben. Diese Stoffe sind mit andern ungesättigten polymerisierbaren Molekülen homopolymerisiert oder copolymerisiert. Die Verwendung von 1,3-Divinylverbindungen als Vernetzungsmittel in der Copolymerisation mit andern ungesättigten Verbindungen wird offenbart. Ungesättigte Bis- oder Trishydantoine werden nicht vorgeschlagen.

3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin wird von M. Sato,



Nippon Kagaku Zasshi, 83, 323 (1962); Chem. Abstr. 59  
3908 (1963) vorgeschlagen.

Ein Vernetzungsmittel ist eine polyfunktionelle Verbindung, die bei der Einverleibung in ein polymerisierendes System in die polymerisierenden Ketten eintritt und auf Grund ihrer polyfunktionellen Natur zu vernetzen oder Netzwerkstrukturen führt.

In Freiradikal-Polymerisationssystemen sind polyfunktionelle Vinylmonomere wie Divinylbenzol, Äthylenbismethacrylat und Triallylcyanurat bekannt als Vernetzungsmittel. Die britische Patentschrift 846,601 schlägt vor, dass 1,3-Divinylhydantoine ebenfalls als solche Vernetzungsmittel verwendet werden können. Dieselben enthalten Äthylenische Doppelbindungen, die mit aktiven Äthylenischen Doppelbindungen, welche in den andern Monomeren vorhanden sind, die vernetzende Polymerisationsreaktion eingehen.

Es ist jedoch bekannt, dass vorwiegend gesättigte hochmolekulare Polymere oft durch thermische, oxidative, Licht- und Strahlungseinflüsse oder chemische Mittel geschädigt werden. Unter diesen Polymeren befinden sich die Polyolefine wie Polyäthylen, Polypropylen und dergleichen. Diese polymeren Stoffe werden gegenwärtig extensiv verwendet als Isoliermaterial für Drähte und Kabel, in Rohrleitungen, in Containern usw. Die Herstellung, das Schmelzen, Ziehen und Kalandern dieser Materialien erfolgt nach einfachen standardisierten Verfahren. Trotzdem ist die Verwendung dieser Polymeren behindert durch ihre schlechte Formbeständigkeit bei höhern Temperaturen, d.h. die Unfähigkeit, eine bestimmte Form bei höhern Temperaturen beizubehalten, durch ihre

Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln und durch ihren verhältnismässig geringen Widerstand gegen Spannungsrissbildung. In den US-Patentschriften 3,264,252 und 3,562,202 wird offenbart, dass die physikalischen Eigenschaften solcher Polymeren durch Zusatz kleiner Mengen Chinonoxim und Härten oberhalb einer Temperatur von 170°C stark verbessert werden können. Die Unlöslichkeit der Polymeren in Kohlenwasserstoffen wird verbessert und die Polymeren werden widerstandsfähiger gegen Verformung und Spannungsrissbildung.

Chlorierte Polyäthylenelastomere sind in der Gummi-industrie gut bekannte Stoffe. Sie werden aus verzweigtem oder geradkettigem Polyäthylen durch Chlorierung in homogener Lösung oder durch Chlorierung von Dispersionen fein verzweigten Polyäthylens in Wasser oder andern geeigneten Dispergiermitteln erhalten. Chlorierung in Lösung ergibt ein chloriertes Polyäthylen mit verhältnismässig gleichmässiger Verteilung der Chloratome in der Polymerkette, während Chlorierung in Dispersionen Produkte mit mehr zufälliger Verteilung des Chlors ergibt. Es ist bekannt, dass unabhängig vom angewendeten Verfahren die Einführung von 20 bis 50 Gewichts.-% Chloratomen in das Polymermolekül ein elastomeres Polyäthylenprodukt ergibt, das vor der Chlorierung hochkristallin ist.

Brauchbare elastomere Produkte müssen notwendigerweise vulkanisiert oder durch Vernetzung weiterentwickelt werden. Die Vulkanisierung von chloriertem Polyäthylen ist im allgemeinen schwierig und die als chlorsulfonierte Polyäthylene bekannten Produkte, die einen kleinen Anteil an Sulfonylchloridgruppen als reaktionsfähige Vernetzungsstellen enthalten, werden häufig zu Verwendungszwecken eingesetzt, wo an und für sich die einfachen chlorierten Polyäthylene bevorzugt werden könnten. In der Fachliteratur

wurde empfohlen, chlorierte Polyäthylene mit Peroxiden zu vulkanisieren, z.B. in der US-Patentschrift 2,534,078, aber die so erhaltenen Vulkanisate sind schwierig herzustellen und weisen nicht die physikalischen Eigenschaften auf, die für manche Verwendungszwecke nötig wären.

In der US-Patentschrift 3,531,455 wird die Härtung einer chlorierten Polyäthylenzubereitung unter Verwendung eines organischen Peroxids und eines vielfach ungesättigten Triallylcyanurats als Co-Reagens beschrieben, wobei hochvulkanisierte Produkte mit guten Eigenschaften erhalten werden.

Es ist bekannt, durch Zugabe der verschiedensten vielfach ungesättigten Co-Reagenzien die Peroxidvulkanisation oder Härtung von gesättigten Kettenpolymeren zu beschleunigen.

Unter den in der Fachliteratur bekannten Co-Reagenzien sind verschiedene Maleinsäureimide wie N,N'-m-Phenylendimaleimid; Allylester wie Diallylphthalat, Diallylsebacat, Diallyladipat, Allylmethacrylat, Diallylitaconat, Triallylaconitat, Diallylcarbonat von Diäthylenglykol und dergleichen; Divinylbenzol, Triallylcyanurat, Polybutadien(1,2), Triallylphosphat, Triacryloylhexahydrotriazin und polyfunktionelle Acrylat- oder Methacrylatester wie Äthylendimethacrylat, Butylendimethacrylat, Polyäthylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Äthylendiacylat und dergleichen.

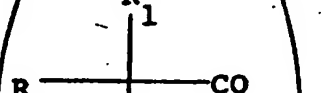

Als vorwiegend gesättigte Polymere, die mit Hilfe von Co-Reagenzien gehärtet werden können, seien genannt: chloriertes Polyäthylen (A.R. Guy et al., Rubber World 162 (3), 60 (1970); Poly(vinylchlorid) (M.H. Gerard, Soc. Plast. Eng., Tech. Pap., 17, 480 (1971)); Polypropylen

(Japanische Patentschrift 71,10664); Copolymere von Aethylen/vinylacetat, Aethylen/vinylchlorid und Aethylen/propylen; chlorsulfoniertes Polyäthylen; verschiedene Gummiarten, wie Nitrilgummi, Aethylen-Propylen-Copolymere, Aethylen-Propylen-Terpolymerisate, Styrol-Butadien-Kautschuk und dergleichen.

In Bezug auf die Peroxidhärtung kann irgend ein Peroxid verwendet werden, das bei der Härtung von polymeren Systemen zur Anwendung kommt. Repräsentative Typen von Peroxiden sind Arylperoxide, Acylperoxide, Aralkylperoxide, Alkylperoxide und Ketonperoxide. Spezifische Beispiele sind Dicumylperoxid und seine höhern Homologen, Dibenzoylperoxid, Lauroylperoxid, Succinylperoxid, Methyläthylketonperoxid, n-Butyl 4,4'-bis(t-butylperoxy)valerat, Acetylperoxid, Dicumphorylperoxid, Phthalylperoxid, Tertiärbutyl-hydroperoxid, Aethylpercamphorat, Hydroxyalkylhydroperoxid und andere ähnliche organische Peroxide oder Substanzen, welche unter den nachfolgend beschriebenen Reaktionsbedingungen solche Peroxide erzeugen können. Dicumylperoxid wird bevorzugt, weil bei seiner Verwendung eine schnelle Härtung und ausgezeichnete Vulkanisierungseigenschaften erreicht werden.

Die Verwendung von Co-Reagenzien zur Verbesserung der Eigenschaften ist in der Strahlungshärtung von Polymeren ebenfalls bekannt (G.R. Berbeco, Insulation/Circuits, 17 (2), 23 (1971)). Das Bestrahlungsverfahren wird mit  $\gamma$ -Strahlen von Radioisotopen, in erster Linie Kobalt-60, oder vorzugsweise durch Hochenergieelektronen aus einem Elektronenbeschleuniger durchgeführt. Die gleichen Polymeren und Co-Reagenzien, wie oben bei der Peroxidhärtung beschrieben, können ebenfalls beim Strahlungshärtungsverfahren verwendet werden. In der Japanischen Patentschrift

Die erfindungsgemässen ungesättigten Hydantoinderivate, die als Co-Reagenzien bei der Härtung von polymeren Zubereitungen verwendet werden, verbessern deren physikalische, chemische und/oder elektrische Eigenschaften.


oder


**I**
**II**

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Phenyl, oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen bedeuten,

$R_3$  Vinyl oder Allyl, wenn  $n = 1$  ist, oder, wenn  $n = 2$  oder 3 ist, Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, 3-Oxapentamethylen, 2-Allyloxytrimethylen oder polyvalentes Aralkyl mit 8 bis 12 C-Atomen bedeutet,  $R_4$  Vinyl oder Allyl und  $n$  eine Zahl von 1 bis 3 bedeuten, mit dem Vorbehalt, dass wenn  $n = 1$  ist,  $R_3$  und  $R_4$  nicht gleichzeitig je Vinyl bedeuten können.

$R_1$  und  $R_2$  können unabhängig voneinander je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, wie Methyl, Aethyl, Isopropyl, sek.-Butyl, Isoamyl und n-Hexyl bedeuten.  $R_1$  und  $R_2$  können auch je Phenyl bedeuten oder zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen, wie Tetramethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen.

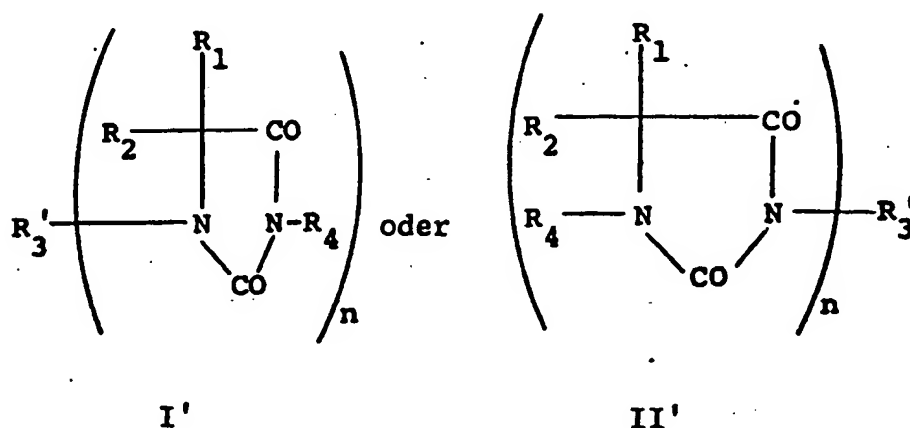
Vorzugsweise sind  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Pentamethylen. Am bevorzugtesten sind  $R_1$  und  $R_2$  je Methyl. Wenn  $n = 2$  oder 3 ist, kann  $R_3$  Tetramethylen oder Hexamethylen bedeuten.  $R_3$  ist vorzugsweise Methylen, Aethylen, 2-Allyloxytrimethylen, p-Xylylen oder 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-mesitylylen.

Beispiele von einzelnen Verbindungen der Formel I und II sind folgende:

1,3-Diallyl-5-äthyl-5-sec-amylhydantoin  
1,3-Diallyl-5-methyl-5-isobutylhydantoin  
1,3-Diallyl-5-methyl-5-äthylhydantoin  
1,3-Diallyl-5-methyl-5-phenylhydantoin  
1,3-Diallyl-5-äthyl-5-(2-methylbutyl)hydantoin  
1,3-Diallyl-5,5-pentamethylenhydantoin  
1-Allyl-3-vinyl-5,5-dimethylhydantoin  
1,3-Diallylhydantoin.

Die Erfindung betrifft auch härtbare polymere Zubereitungen, die ein ungesättigtes Hydantoinderivat der Formel I' und II' enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere eine härtbare polymere Zubereitung, die auf 100 Gewichtsteile eines vorwiegend gesättigten Polymeren oder einer Mischung solcher in Gegenwart von 1 bis 10 Gewichtsteilen eines organischen Peroxids bei erhöhter Temperatur härtbarer Polymeren oder durch Bestrahlung bei Raumtemperatur härtbarer Polymeren, und 0,1 bis 10 Gewichtsreile einer Verbindung der Formel I' oder II'



worin

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl oder  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen,

$\text{R}_3'$  Vinyl, Allyl, Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, 3-Oxapentamethylen, 2-Allyloxytrimethylen oder polyvalentes Aralkyl mit 8 bis 12 C-Atomen,

$\text{R}_4$  Vinyl oder Allyl und

$n$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Als bevorzugte Verbindungen der Formel I' oder II', die in den härtbaren Zubereitungen gemäss vorliegender

Erfindung gut verwendbar sind, seien solche genannt, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Pentamethylen bedeuten; wenn  $n = 1$ , ist  $R_3'$  Vinyl oder Allyl, wenn  $n = 2$  oder 3, ist  $R_3'$  Alkylen mit 1 bis 2 C-Atomen, 2-Allyloxytrimethylen, p-Xylylen oder 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-mesitylylen und  $R_4$  ist Vinyl oder Allyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I' oder II', die in den härtbaren Zubereitungen gemäss vorliegender Erfindung verwendbar sind, sind diejenigen, worin  $R_1$  und  $R_2$  je Methyl bedeuten. Unter den erfindungsgemässen ungesättigten Hydantoinen, die besonders wirksam als härtendes Zusatzmittel in den härtbaren Zubereitungen sind, seien genannt: 1,3-Divinyl-5,5-dimethylhydantoin, 1,3-Diallyl-5,5-dimethylhydantoin, 1,1'-Methylen-bis(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin), 3,3'-Methylen-bis-(1-allyl-5,5-dimethylhydantoin), 2,4,6-Tris(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin-1-ylmethyl)-mesitylen, 1,3-Bis(1-allyl-5,5-dimethylhydantoin-3-yl)-2-allyloxypropan und 1,1'-p-Xylylen-bis(3-vinyl-5,5-dimethylhydantoin).

Die als Co-Reagenzien in den erfindungsgemässen Zubereitungen verwendeten Verbindungen der Formel I' oder II' werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Teile der vorwiegend gesättigten Polymeren oder Mischungen solcher zu härtenden Polymeren eingesetzt. Die vorzugsweise verwendete Menge an Hydantoin-Coreagens, die auf 100 Gewichtsreile des zu härtenden Polymeren eingesetzt wird, beträgt 3 bis 5 Gewichtsteile.

Die in den erfindungsgemässen härtbaren Zubereitungen verwendbaren organischen Peroxide sind Arylperoxide, Acylperoxide, Aralkylperoxide, Alkylperoxide und Ketonperoxide.



Spezifische Beispiele sind Dicumylperoxid und seine höhern Homologen, Dibenzoylperoxid, Lauroylperoxid, Succinylperoxid, Methyl-ethylketonperoxid, n-Butyl 4,4'-bis(t-butyl peroxy) valerat, Acetylperoxid, Dicamphorylperoxid, Phthalylperoxid, Tertiärbutylhydroperoxid, Aethylpercamphorat, Hydroxyalkyl-hydroperoxide und andere ähnliche organische Peroxide oder Verbindungen, aus denen solche Peroxide unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen hervorgehen können. Dicumylperoxid ist bevorzugt wegen der hohen Härtungsgeschwindigkeit und den bei seiner Verwendung resultierenden ausgezeichneten Vulkanisationseigenschaften. Die organischen Peroxide werden in Mengen von 1 bis 10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polymeres angewendet. Bevorzugt wird eine Menge von 1,5 bis 5 Teilen. In einer solchen Menge verwendetes Peroxid ist wirtschaftlich und sichert eine angemessene Härtungsgeschwindigkeit.

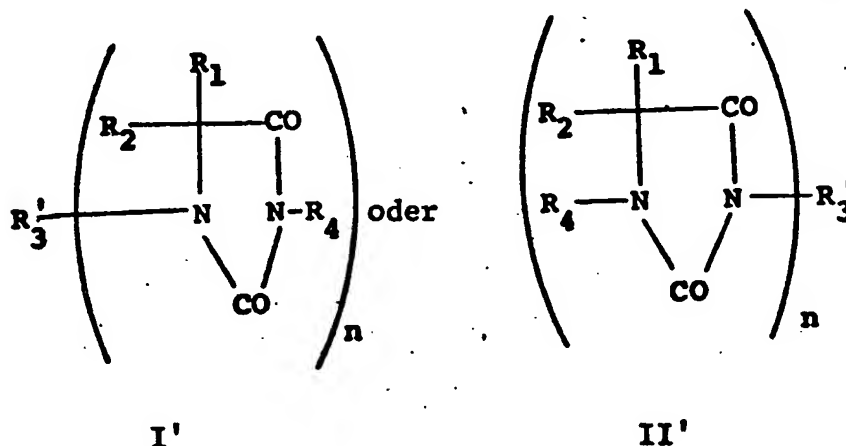
Die erfindungsgemässen Zubereitungen können gehärtet werden, indem man sie der Hitze aussetzt. Die angewandten Temperaturen entsprechen den Üblicherweise beim Härten von polymeren Stoffen verwendeten Temperaturen und bewegen sich insbesondere zwischen 150°C und 250°C. Die zum Härten der Zubereitung erforderliche Zeit hängt von der Temperatur der Wirksamkeit des verwendeten Peroxids und dem gewünschten Härtegrad ab und kann routinemässig durch einen Fachmann bestimmt werden. Die Härtung wird im allgemeinen unter Ueberdruck ausgeführt, doch ist der angewendete Druck nicht kritisch und kann sich zwischen Atmosphärendruck und 2000 p.s.i.g. ( $140 \text{ kg/cm}^2$ ) bewegen.

Die härtbaren Zubereitungen gemäss vorliegender Erfindung können ebenfalls durch Bestrahlung bei Raumtemperatur gehärtet werden. Zur Bestrahlung verwendet man am einfachsten Gammastrahlen ( $\gamma$ -Strahlen) von Radioisotopen

wie Kobalt-60 oder vorzugsweise Hochenergieelektronen, die in einem Elektronenstrahlbeschleuniger erzeugt werden.

Die vorwiegend gesättigten härtbaren Polymeren oder Mischungen derselben, welche bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von organischen Peroxiden oder durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen oder Hochenergieelektronen gehärtet werden können und in den erfindungsgemässen Zubereitungen verwendbar sind, umfassen Polyolefine wie Polyäthylen, Polypropylen, Polybutylen und dergleichen; die Copolymeren von Monoolefinen mit andern Monoolefinen, oder mit Vinylacetat, Vinylchlorid und dergleichen; chlorierte Polyäthylene; chlorosulfonierte Polyäthylene; Poly-(vinylchlorid); und Gemische oder Mischungen solcher Polymeren. Von besonderer Wichtigkeit zur Verwendung in der Draht- und Kabelisolierung sind Poly(vinylchlorid), chlorierte Polyäthylene, Äthylen/Vinylacetat-Copolymere und Gemische derselben.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Härten eines vorwiegend gesättigten Polymeren oder einer Mischung solcher Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polymeren oder der Mischung der genannten Polymeren auf 100 Gewichtsteile Polymeres 0 bis 10 Gewichtsteile eines organischen Peroxids und 0,1 bis 100 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I' oder II' einverleibt



worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder Phenyl oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Alkylen mit 4 bis 6 C-Atomen,

$R_3'$  Vinyl, Allyl, Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, 3-Oxapentamethylen, 2-Allyloxytrimethylen oder polyvalentes Aralkyl mit 8 bis 12 C-Atomen,

$R_4$  Vinyl oder Allyl und

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

und die erhaltene Zubereitung bei erhöhter Temperatur der Hitze aussetzt, sofern ein Peroxid anwesend ist, oder in Abwesenheit eines Peroxids bei Raumtemperatur einer Bestrahlung unterwirft, um die Härtung des vorwiegend gesättigten Polymeren oder der Mischung solcher Polymeren herbeizuführen.

Die Verbindungen der Formel I' oder II', die in dem erfindungsgemässen Verfahren verwendbar sind, stellen vorzugsweise solche Verbindungen dar, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder  $R_1$  und  $R_2$  zusammen Pentamethylen bedeuten; wenn  $n = 1$ , ist  $R_3'$  Vinyl oder Allyl; wenn  $n = 2$  oder 3, ist  $R_3'$  Alkylen mit 1 bis 2 C-Atomen, 2-Allyloxytrimethylen, p-Xylylen oder 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-mesitylylen, und  $R_4$  ist Vinyl oder Allyl.

In dem erfindungsgemässen Härtungsverfahren sind diejenigen Verbindungen der Formel I' oder II' besonders wertvoll, worin  $R_1$  und  $R_2$  je Methyl bedeuten. Unter den ungesättigten Hydantoinen gemäss vorliegender Erfindung,

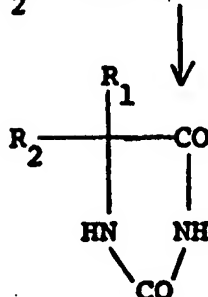
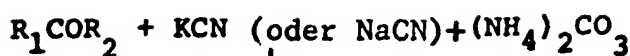
die eine besonders grosse Wirksamkeit als Härtungszusatzmittel in dem erfindungsgemässen Verfahren aufweisen, seien genannt: 1,3-Divinal-5,5-dimethylhydantoin, 1,3-Diallyl-5,5-dimethylhydantoin, 1,1'-Methylenbis-(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin), 3,3'-Methylenbis-(1-allyl-5,5-dimethylhydantoin), 2,4,6-Tris(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin-1-ylmethyl)mesitylen, 1,3-Bis(1-allyl-5,5-dimethylhydantoin-3-yl)-2-allyloxypropan und 1,1'-p-Xylylen-bis(3-vinyl-5,5-dimethylhydantoin).

Die Durchführung des Verfahrens zur Härtung von vorwiegend gesättigten Polymeren kann in Gegenwart von 1 bis 10 Gewichtsteilen eines organischen Peroxids auf je 100 Teile Polymeres erfolgen, wobei die organischen Peroxide aus der Gruppe der Arylperoxide, Acylperoxide, Aralkylperoxide, Alkylperoxide und Ketonperoxide wie oben beschrieben ausgewählt sind. In dem Verfahren Werden vorzugsweise 1,5 bis 5 Gewichtsteile des organischen Peroxids eingesetzt. Dicumylperoxid wird besonders bevorzugt wegen der Härtungsgeschwindigkeitsrate und der ausgezeichneten Eigenschaften, die sich bei seiner Verwendung ergeben.

Das Verfahren zum Härten von vorwiegend gesättigten Polymeren kann auch, wie vorstehend beschrieben, durch Bestrahlung durchgeführt werden.

#### Verfahren zur Herstellung

Die erfindungsgemässen Hydantoine sind in einigen Fällen Handelsprodukte, z.B. 5,5-Dimethylhydantoin, aber sie können auch durch die klassische Bucherer-Synthese mit Kalium- oder Natriumcyanid, Ammoniumkarbonat und einem Keton oder Aldehyd hergestellt werden.



$R_1$  und  $R_2$  haben die oben angegebene Bedeutung.

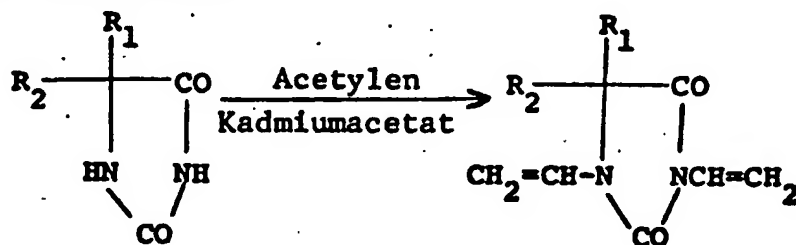
Die Aldehyde und Ketone wie Aceton, Aethylenmethylketon, Cyclohexanon, Aethyl-sec.-amylketon, Aethyl-2-methylbutylketon, Butyraldehyd, und dergleichen sind im allgemeinen Handelsprodukte.

Die Ungesättigtheit kann in die erfindungsgemässen Hydantoine auf verschiedene Weise eingeführt werden.

a) Die Einführung von Vinylgruppen kann nach zwei einfachen Methoden erfolgen.

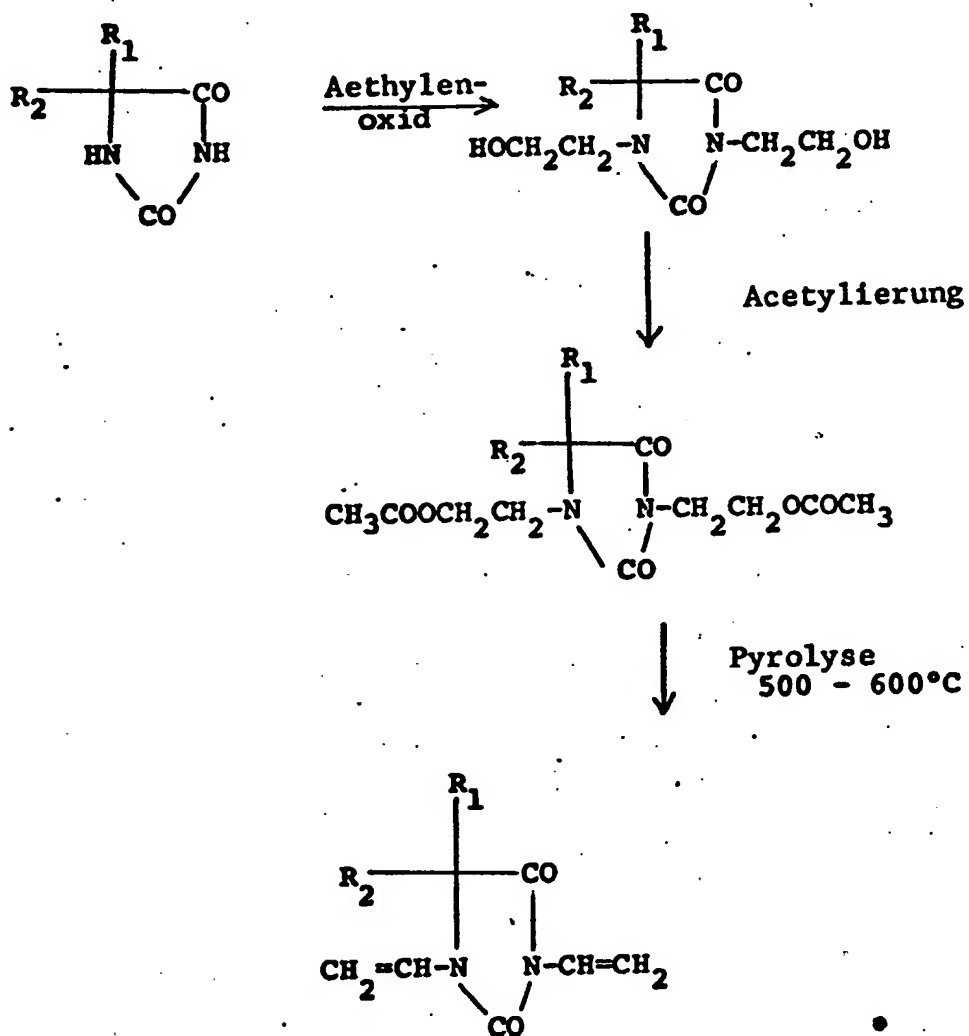
#### 1. Direkte Vinylierung.

Dieses Verfahren wird in der Britischen Patentschrift 846,601 beschrieben und etrifft die Reaktion eines Hydantoins in einem inerten flüssigen System mit Acetylen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Vinylierungskatalysators wie Kadmiumacetat. Dieses Verfahren wird in Beispiel 1 zur Herstellung von 1,3-Divinyl-5,5-dimethylhydantoin beschrieben.



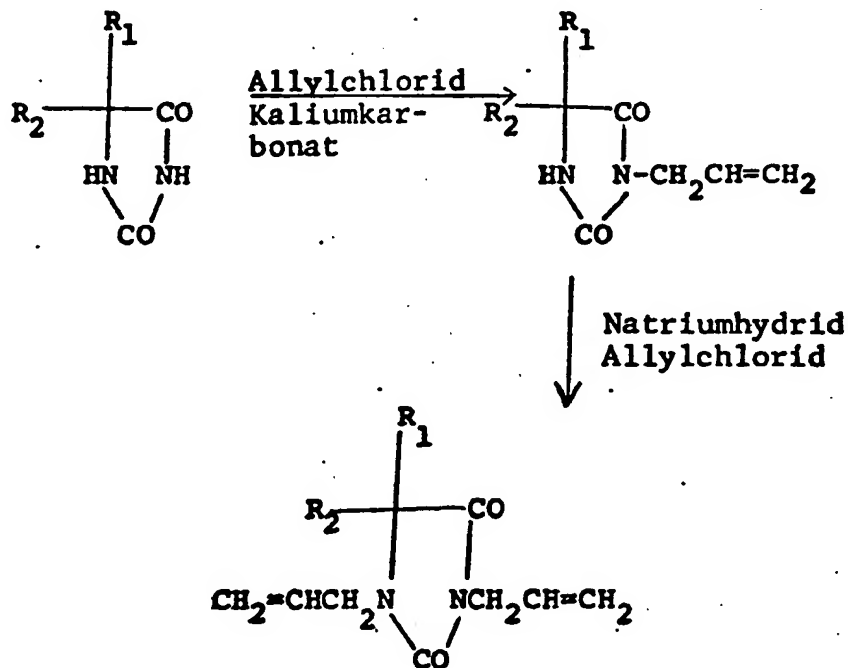
## 2. Pyrolyse.

Diese Methode besteht erstens aus der Reaktion des Hydantoins mit einem Oxiran zur Bildung ein  $\beta$ -Hydroxy-alkylderivats wie aus US-Patentschrift 2,381,121 und 3,629,263 ersichtlich, mit nachfolgender Esterifizierung und anschliessender Pyrolyse bei sehr erhöhter Temperatur. Dieses Verfahren wird ebenfalls in Beispiel 1 beschrieben.

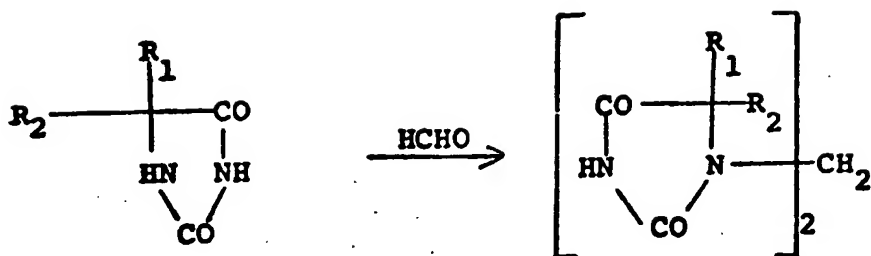


Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und Einfachheit der Durchführung ist die direkte Vinylierung das bevorzugte Verfahren.

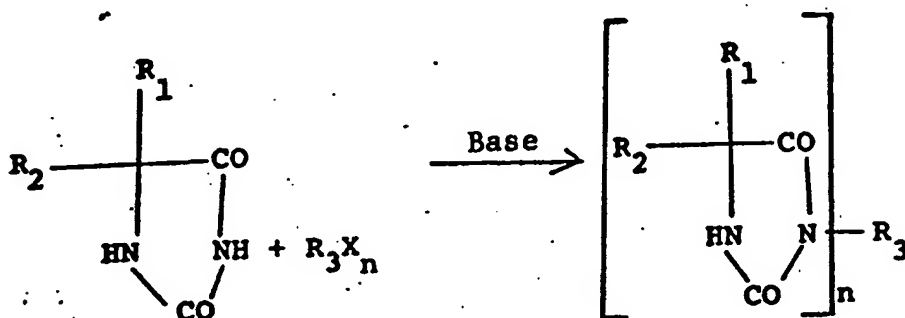
b) Die Einführung von Allylgruppen erfolgt durch Verwendung von Allylhalogeniden, vorzugsweise Allylchlorid, mit dem Hydantoin in Gegenwart einer Base. Die Substitution des Hydantoinmoleküls am 3-N wird leicht erreicht in Gegenwart einer Base wie Kaliumkarbonat, wie aus Beispiel 2 ersichtlich. Die Substitution von Hydantoinanteilen am 1-N ist schwieriger und erfordert die Herstellung des entsprechenden Alkalimetallsalzes (vorzugsweise Natriumsalzes) unter Verwendung von Natriumhydrid, Lithiumamid oder dergleichen, wie in Beispiel 3 beschrieben.



Die erfindungsgemäss verwendeten 1,1-Methylenbis-hydantoine werden durch Reaktion von Monohydantoin mit Formaldehyd wie aus US-Patentschrift 3,793,248 ersichtlich hergestellt.



Die 3,3-Alkylen-, Oxaalkylen- oder Alkylarylenalkyl bis-hydantoine werden durch Reaktion des Monohydantoins mit dem entsprechenden Dihalogenid, vorzugsweise Chlorid oder Bromid, in Gegenwart einer Base gemäss der Lehre der US-Patentschriften 3,296,208 8nd 3,542,803 hergestellt.



X ist Chlorid oder Bromid.

### Verwendbarkeit.

Die ungesättigten Hydantoine gemäss Formel I oder II nach vorliegender Erfindung sind als Härtungsmittel für polymere Zubereitungen verwendbar.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen, die keine Peroxidkomponente enthalten, werden gehärtet, indem man sie der Bestrahlung durch  $\gamma$ -Strahlen eines Radioisotopen wie Kobalt-60 oder vorzugsweise durch Hochenergieelektronen aus einem Elektronenbeschleuniger aussetzt. Die Bestrahlungsmenge kann durch die Energiedosierung und die Expositions-



zeit bemessen werden. Das Bestrahlungsverfahren wird normalerweise bei Raumtemperatur ausgeführt. Die Dosierungsmengen zum angemessenen Härten der Zubereitungen gemäss vorliegender Erfindung bewegen sich zwischen 0,1 bis 10 Megarad. Vorzugsweise ist eine Bestrahlung von 3 bis 7 Megarad genügend um eine angemessene Härtung zu erzielen. Die Anwesenheit eines ungesättigten Hydantoins der Formel I oder II erlaubt die Anwendung niedriger Bestrahlungsmengen, um den gleichen Härungsgrad zu erreichen wie er bei Abwesenheit von ungesättigtem Hydantoin-Coreagens erforderlich ist.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen werden nach den üblichen Verfahren des Mischens, Formulierens und Verarbeitens hergestellt. Verschiedene Zusatzmittel wie Vulkanisierungsbeschleuniger, Füllmittel, Plastifizierungsmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Russ und dergleichen können in den Zubereitungen gemäss vorliegender Erfindung verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Zubereitungen ermöglichen die sichere, schnelle und einfache Härtung von vorwiegend gesättigten Polymeren durch übliche Peroxid- oder Bestrahlungsverfahren.

Die vorliegende Erfindung ist nützlich verwendbar bei der Herstellung verschiedener Handelsprodukte wie Drahtüberzügen, Kabelisolierungen, Schläuchen, Filmen, Bedachungsmaterialien, Glühdrahtverdampfung, gegossenen Waren, Automobilkarosserieteilen und dergleichen. Von besonderer Bedeutung sind verbesserte Draht- und Kabelisolierungen und Automobilkarosserieteile.

In Betracht gezogen wird auch die Verwendbarkeit der erfindungsgemässen ungesättigten Hydantoine als Polyen-

komponenten für Photopolymere auf Grund der Thiol/en-Polymer-technologie. Derartige Photopolymere werden für bilderzeugende Anwendungen verwendet wie bei der Druckplattenherstellung (Letterflex) und für ein Myriade von Deckmittelanwendungen, wie klaren Oberflächenbedeckungen von Metallteilen (Schutzschichten), Automobilarmaturenbrett, durch UV härtbare druckempfindliche Bänder, Drahtüberzüge, schnelltrocknende Anstriche, und lötmittelbeständige Deckschichten für Schaltschemaplatten. Die Polymeren, welche auf Polythiolen und Polyenen beruhen, werden durch Verwendung von Peroxiden oder durch UV-Bestrahlung, Hochenergieelektronenbestrahlung oder  $\gamma$ -Bestrahlung gehärtet.

Die folgenden Beispiele dienen nur der Veranschaulichung und sollen in keiner Weise Natur oder Umfang der Erfindung begrenzen.

A. Herstellung von 1,3-Divinyl-5,5-dimethylhydantoin.

Dieser Stoff kann durch Reaktion von Acetylen mit 5,5-Dimethylhydantoin gemäss Verfahren des Beispiels 29 der britischen Patentschrift 846,601 hergestellt werden.

Auf andern Wege kann 5,5-Dimethyl-1,3-divinylhydantoin durch Acetylieren von 216 g (1 Mol) 1,3-Bis(2-hydroxyäthyl)-5,5-dimethylhydantoin mit 408 g (4 Mol) Acetanhydrid bei 80°C während zwei Stunden in Gegenwart von 20 ml Pyridin erhalten werden, wobei der entsprechende Diacetatester gebildet wird. Durch Pyrolyse dieses Diacetatesters beim Durchleiten durch ein auf 550°C erhitztes Rohr ergibt sich das oben genannte Produkt in 67%iger Ausbeute (bei 39% Umwandlung), Siedepunkt 89-92°C bei 0,2 mm (Verbindung A).

B. Herstellung von 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin.

Zu einer heftig gerührten Mischung von 152 g (1,1 Mol) Kaliumkarbonat und 128,1 g (1,0 Mol) 5,5-Dimethylhydantoin in 450 ml N,N-Dimethylformamid (DMF) werden innerhalb von 50 Minuten tropfenweise 84,1 g (1,1 Mol) Allylchlorid hinzugefügt. Die Temperatur steigt exotherm auf 66°C und die Reaktionsmischung wird danach während zwei Stunden auf 60-70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Abfiltrieren des Salzes wird durch Eindampfen des Filtrats zur Trockne ein Rohprodukt erhalten. Dieses wird durch Umkristallisation aus Aether gereinigt und ergibt das oben genannte Produkt in einer Ausbeute von 112,3 g (67%), Schmelzpunkt 63-67°C (Verbindung B).

**Analyse:**

Berechnet für  $C_8H_{12}N_2O_2$ : C, 57.13; H, 7.19; N, 16.66.

Gefunden : C, 56.92; H, 7.24; N, 16.76.

Beispiel 1

1,3-Diallyl-5,5-dimethylhydantoin

Zu einer Aufschlämmung von 4,8 g (0,1 Mol) einer 50%igen Mineralöl-Dispersion von Natriumhydrid in 35 ml DMF werden unter Rühren portionenweise 17,6 g (0,105 Mol) 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin hinzugegeben. Bei der exothermen Reaktion wird Wasserstoff entwickelt. Die Reaktionsmischung wird dann erhitzt und bei 55-60°C während einer Stunde gerührt bis keine Gasentwicklung mehr erfolgt und eine klare Lösung zurückbleibt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren innerhalb von 10 Minuten 9,3 g (0,12 Mol) Allylchlorid tropfenweise hinzugegeben, wobei die Temperatur unterhalb von 80°C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird dann während 1 ½ Stunden auf 55-60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in 100 ml Wasser gegossen. Das ölige Produkt, das sich gebildet hat, wird mit Benzol extrahiert und durch Vakuumdestillation gereinigt. Die oben genannte Substanz wird in einer Ausbeute von 14,15 g (68%) erhalten und siedet bei 89-92°C/0,1 mm (Verbindung 1).

Analyse:

Berechnet für  $C_{11}H_{16}N_2O_2$ : C, 63.44; H, 7.74; N, 13.45.

Gefunden : C, 63.75; H, 7.85; N, 13.52.

Beispiel 2

1,1'-Methylen-bis(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin).

Zu einer Mischung von 13,5 g (0,05 Mol) 1,1'-Methylen-bis(5,5-dimethylhydantoin), hergestellt nach

Beispiel 1 der US-Patentschrift 2,417,999, und 6,5 g (0,1 Mol) 86,6%igem Kaliumhydroxid in 100 ml Aethanol und 4 ml Wasser werden tropfenweise, unter Rühren innerhalb von 10 Minuten, 12,0 g (0,157 Mol) Allylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wird dann während 30 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht und darauf abgekühlt bis auf Raumtemperatur. Durch Filtrieren wird Salz entfernen und das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingedampft; das so erhaltene Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Aether gereinigt. Das oben genannte Endprodukt wird in einer Ausbeute von 10,6 g (61%) isoliert; Schmelzpunkt 97-101°C (Verbindung 2).

Analyse:

Berechnet für  $C_{17}H_{24}N_4O_4$ : C, 58.60; H, 6.94; N, 16.08.

Gefunden : C, 58.49; H, 7.06; N, 16.02.

### Beispiel 3

#### 1,1'-p-Xylylen-bis-(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin).

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wird 0,1 Mol des Natriumsalzes von 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin in DMF-Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung werden bei 35°C innerhalb von 20 Minuten 8,75 g (0,05 Mol) p-Xylylendichlorid, gelöst in 24 ml Benzol, tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird dann bei 60°C 2  $\frac{1}{2}$  Stunden lang erhitzt, abgekühlt und in 200 ml Wasser gegossen. Das rohe Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, danach mit Heptan, und im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Das Material wird durch Umkristallisieren aus Isopropanol gereinigt und ergibt das oben genannte Produkt in einer Ausbeute von 17,0 g (78%) Schmelzpunkt: 124-127°C

(Verbindung 3).

Analyse:

Berechnet für  $C_{24}H_{30}N_4O_4$ : C, 65.73; H, 6.90; N, 12.78.

Gefunden : C, 65.93; H, 7.21; N, 12.88.

Beispiel 4

3,3'-Methylen-bis(1-allyl-5,5-dimethylhydantoin).

10,7 g (0,04 Mol) 3,3'-Methylen-bis(5,5-dimethylhydantoin), dargestellt nach Beispiel 1 der US-Patentschrift 3,296,208, werden unter Befolgung des Verfahrens gemäss Beispiel 1 der vorliegenden Beschreibung mit 3,8 g (0,08 Mol) einer 50%igen Natriumhydrid-Mineralöldispersion in 50 ml DMF in Reaktion gebracht. Zu der so erhaltenen Reaktionsmischung werden tropfenweise 6,1 g (0,08 Mol) Allylchlorid hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird dann während 4 Stunden auf 50-75°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur und Abfiltrieren des unlöslichen Salzes wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft, wobei ein viskoses Öl hinterbleibt; dieses wird mit 75 ml Hexan behandelt, wobei ein festes Rohprodukt erhalten wird, das durch Umkristallisieren aus Äthylacetat gereinigt wird. Die oben genannte Verbindung wird in einer Ausbeute von 3,8 g (27%) erhalten; Schmelzpunkt 107-115°C (Verbindung 4).

Analyse:

Berechnet für  $C_{17}H_{24}N_4O_4$ : C, 58.60; H, 6.94; N, 16.08.

Gefunden : C, 57.72; H, 6.94; N, 16.19.

Das NMR-Spektrum bestätigt die erwartete Struktur.

709886/0817

Beispiel 51,3-Bis(1-allyl-5,5-dimethylhydantoin-3-yl)-2-allyloxypropan

Unter Anwendung des allgemeinen Verfahrens gemäss Beispiel 4 werden 7,2 g (0,15 Mol) der 50%igen Natriumhydrid-Mineralöldispersion in DMF mit 15,6 g (0,05 Mol) 1,3-Bis(5,5-dimethylhydantoin-3-yl)-propan-2-ol, hergestellt nach Beispiel B der US-Patentschrift 3,821,243, zur Reaktion gebracht. Zu der DMF-Lösung werden dann 11,5 g (0,15 Mol) Allylchlorid tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird während 2 Stunden auf 60°C erhitzt und das rohe Produkt wird wie in Beispiel 4 beschrieben als viskoses Öl isoliert. Dieses Öl wird durch Umkristallisieren aus Äther:Hexan (1:1) gereinigt und ergibt die oben genannte Verbindung in einer Ausbeute von 12,9 g (46%); Schmelzpunkt 48-57°C (Verbindung 5).

## Analyse:

Berechnet für  $C_{22}H_{32}N_4O_4$ : C, 61.09; H, 7.46; N, 12.96.

Gefunden : C, 60.78; H, 7.47; N, 12.87.

Beispiel 62,4,6-Tris(3-allyl-5,5-dimethylhydantoin-1-ylmethyl)mesitylen.

Bei Anwendung des Verfahrens gemäss Beispiel 3, wobei p-Xylylendichlorid durch eine äquivalente Menge 2,4,6-Tris(chlormethyl)mesitylen ersetzt wird, erhält man die oben genannte Verbindung als Rohprodukt mit einem Schmelzpunkt von 150-155°C. Durch Umkristallisieren aus Isopropanol

wird diese Verbindung in einer Ausbeute von 69% mit einem Schmelzpunkt von 153-157°C erhalten. Eine weitere Umkristallisation aus Methanol erhöht den Schmelzpunkt auf 158-160°C (Verbindung 6).

Analyse:

Berechnet für  $C_{36}H_{48}N_6O_6$ : C, 65.43; H, 7.32; N, 12.72.

Gefunden : C, 65.43; H, 7.74; N, 12.58.

Beispiel 7

1,1'-p-Xylylen-bis(3-vinyl-5,5-dimethylhydantoin).

Unter Befolgung des allgemeinen Verfahrens gemäß Beispiel 3 wird 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin durch eine äquivalente Menge 3-Vinyl-5,5-dimethylhydantoin ersetzt; das letztere wird nach Beispiel 1 der britischen Patentschrift 846,601 hergestellt. Die Reaktion mit p-Xylylendichlorid wird bei 60-80°C während 18 Stunden durchgeführt. Ein öliges Produkt wird isoliert, indem man die Reaktionsmischung in Wasser giesst und mit Chloroform extrahiert. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Isopropanol gereinigt und ergibt die oben genannte Verbindung in einer Ausbeute von 8,4 g (41%) mit einem Schmelzpunkt von 114-123°C (Verbindung 7).

Analyse:

Berechnet für  $C_{22}H_{26}N_4O_4$ : C, 64.37; H, 6.39; N, 13.65.

Gefunden : C, 64.04; H, 6.32; N, 13.22.



Beispiel 8

Co-Reagenzien in PVC-CPE-Gemischformulierungen.

Co-Reagenzien werden zusammen mit Peroxiden wie Dicumylperoxid (Di-Cup) zur Beeinflussung der Charakteristiken von vernetzten und/oder vernetzbaren Polymerformulierungen, wie Poly(vinylchlorid)-chloriertes Polyäthylen- (PVC-CPE) Gemischen. Die Wirksamkeit des Co-Reagens ist durch den erreichten Vernetzungsgrad bestimmt.

Die Co-Reagensverbindungen wurden in einer Menge von 3 Gewichtsprozent zu einem PVC-CPE-Gemisch, wie unten aufgeführt, formuliert und auf einer Zweiwalzenmühle während insgesamt 5 Minuten gemahlen, wobei nach 4 Minuten 1,8 Gewichtsprozent Di-Cup hinzugegeben wird. Die vordere Walze der Mühle wird während dieses Arbeitsgangs auf 135°C gehalten, die hintere auf 125°C. Die gemischten Formulierungen werden dann in einer Presse unter Druck geschmolzen und zwar zuerst bei 175°C während 3 Minuten bei 1000 psi ( $70 \text{ kg/cm}^2$ ) und dann während 4 Minuten bei 6000 psi ( $420 \text{ kg/cm}^2$ ), so dass 75 Mil (1,905 mm) dicke Platten entstehen. Diese werden in Mikrozugstreifen geschnitten und ihre Zugfestigkeit wird bei 150°C gemessen. Die Zugfestigkeit der Streifen bei erhöhten Temperaturen ist ein relatives Mass des Vernetzungsgrades und je höher die Zugfestigkeit, desto grösser ist der Vernetzungsgrad.

PVC-CPE-Gemisch.

PVC (Geon 92, Goodrich)	100 Gewichtsprozent
CPE (MX 2243, Dow)	30
DOP (Weichmacher Dioctyl phthalat)	40

Leadstar (Stabilisator-  
Schmiermittel  
NL Industires) 1  
Dythal-XL (Stabilisator,  
NL Industries) 4

Tabelle 1

3 Gewichts.-% Coreagens plus 1,8 Gewichts.-% Di-Cup	Zugfestigkeit bei 150°C	
	psi	kg/cm <sup>2</sup>
Keines	14	0,98
Di-Cup allein	28	1,96
Verbindung A	42	2,94
Verbindung 1	45	3,15
Verbindung 2	46	3,22
Verbindung 3	28	1,96
Verbindung 4	32	2,34
Verbindung 5	41	2,87
Verbindung 6	42	2,94
Verbindung 7	47	3,29

Alle untersuchten ungesättigten Hydantoine wurden in dieser PVC-CPE peroxidgehärteten Gemischformulierung als wirksam befunden mit Ausnahme von Verbindung 3. Verbindung 4 zeigte nur eine geringe Wirksamkeit als Coreagens.

Beispiel 9

Coreagenzien in EVA-CPE Gemischformulierungen.

Coreagenzien werden in der Elektronenstrahl-Ver-netzung von Poly(äthylen/vinyl acetat)-chloriertem Poly-äthylen-(EVA-CPE)-Gemischen bei Drahtisolierungen verwendet. Polyacrylate und Polymethacrylate werden gegenwärtig für

diesen Zweck verwendet, obwohl ihre elektrischen Eigenschaften für diese Anwendung nur knapp genügen.

Die Coreagenzien werden beim 5 Gewichtsprozent Stand einer EVA-CPE-Mischung wie nachfolgend aufgelistet zugegeben und auf einer Zweiwalzenmühle während insgesamt 6 Minuten gemahlen. Die vordere Walze der Mühle wird während dieser Aufbereitung auf 210°F (99°C) gehalten und die hintere Walze auf 190°F (88°C). Die gemischten Formulierungen werden dann in einer Presse unter Druck geschmolzen mit einer Vorheizzeit von einer Minute bei 250°F (121°C) und dann 2 Minuten bei 250°F (121°C) und 6000 psi (420 kg/cm<sup>2</sup>) am Filme von 15 Mil (0,38 mm) oder 30 Mil (0,76 mm) Dicke zu erhalten. Diese Filme werden mit einem Elektronenstrahl mit zwei verschiedenen Dosierungen behandelt, nämlich 3 bzw. 7 Megarad. Die Gelprozentage in dem bestrahlten Muster stellen ein Mass für den Vernetzungsgrad dar. Je höher der Gelgehalt, desto höher der Vernetzungsgrad.

EVA-CPE-Gemisch.

CPE (2243.04, Dow)	50 Gewichtsprozent
EVA (DuPont)	50
Drapex 6.8 (Argus Chem. Corp.	
Plastifiziermittel)	2.5
Dythal XL (NL Industries,	
Stabilisator-Schmiermittel)	6.0
DS 207 (NL Industries,	
Stabilisator-Schmiermittel)	1.0
Oncor 23A (NL Industries,	
Flammhemmendes Mittel)	20
2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-	
4-hydroxybenzyl)mesitylene	1.5
(Antioxidants)	

Der Gel-Prozentgehalt wurde ermittelt, indem man ein Muster von bekanntem Gewicht (ungefähr 1 g) zusammengefaltet in einem Sieb aus rostfreiem Stahl einschloss und dieses in einem mit Rückflusskühlung versehenen Behälter mit Tetrahydrofuran (THF) während 24 Stunden kochte. Das Sieb mit dem unlöslichen Rückstand wurde herausgenommen, mit THF gespült und getrocknet. Der Gel-Prozentgehalt wurde wie folgt berechnet:

$$\frac{\text{Endgewicht}}{\text{Anfängliches Gewicht}} \times 100 = \% \text{ Gel}$$

Es wird zugegeben, dass das Endgewicht auch einige in THF unlösliche Additive umfasst, doch gilt dies für alle Muster in gleicher Weise, so dass keine Korrektur gemacht wird und die relativen Werte als gültig betrachtet werden können.

Tabelle 2

<u>5 Gewichts.-% Coreagens</u>	<u>% Gel, Bestrahlung (Elektronenstrahl)</u>	
	<u>3 Megarad</u>	<u>7 Megarad</u>
Keines	45.9	67.8
Verbindung A	65.0	78.1
Verbindung 1	60.6	75.2
Verbindung 2	54.6	70.6
Verbindung 3	41.3	62.5
Verbindung 4	36.4	56.8
Verbindung 5	42.2	63.6
Verbindung 6	35.3	61.5
TAC*	54.1	74.7
SR 209**	58.7	74.3
SR 350***	69.9	81.4

- \* TAC ist Triallylcyanurat
- \*\* SR 209 ist Tetraäthylenglykol-bismethacrylat
- \*\*\* SR 350 ist 1,1,1-Trimethylolpropan-trismethacrylat

1,3-Divinyl-5,5-dimethylhydantoin und 1,3-Diallyl-5,5-dimethylhydantoin wiesen bei der Strahlungshärtung einer EVA-CPE-Gemischformulierung ausgezeichnete Coreagenzienwirksamkeit auf. Beide sind Triallylcyanurat überlegen und mit den als Coreagenzien verwendeten polyfunktionellen Methacrylaten vergleichbar.

Das Bishydantoin Verbindung 2, erwies sich als Coreagens dem Triallylcyanurat in jeder Hinsicht als ebenbürtig. Die andern ungesättigten Hydantoine sind als Coreagenzien in diesem Strahlungshärtungssystem weniger wirksam, sofern der Gelprozentgehalt als Mass der Vernetzung betrachtet wird.

#### Beispiel 10

##### Coreagenzien in EVA-CPE-Gemischformulierungen.

Die gemäss Beispiel 9 erhaltenen Filme von 15 Mil (0,38 mm) und 30 Mil (0,76 mm) Dicke, strahlungsgehärtet mit Elektronenstrahlen von 3 Megarad, werden bei 150°C während 7 Tagen in einem Ofen gealtert. Die Dehnung in Prozenten des gehärteten Films wird vor und nach dem Altern gemessen. Wünschbar ist die Erhaltung einer prozentuell hohen Dehnung nach der thermischen Behandlung.

Tabelle 3

<u>5 Gewichts.-% Coreagens</u>	<u>Filmdicke</u> <u>Mil</u> <u>mm</u>	<u>% Gel</u> <u>Ungeal-</u> <u>tert</u>	<u>% Dehnung</u> <u>Ungeal-</u> <u>tert</u>	<u>Geal-</u> <u>tert</u>	<u>% Ver-</u> <u>blei-</u> <u>bende</u> <u>Dehnung</u> <u>Gealtert</u>
Keines	15    0.381	46	420	118	28
Keines	30    0.762	46	506	127	25
Verbindung A	15    0.381	65	351	143	41
Verbindung A	30    0.762	65	341	223	57
Verbindung 1	15    0.381	61	366	38	10
Verbindung 2	15    0.381	55	384	50	13
TAC*	15    0.381	54	349	65	19
SR 350**	15    0.381	70	257	94	37
SR 350**	30    0.762	70	212	106	50

\* TAC ist Triallylcyanurat

\*\* SR 350 ist 1,1,1-Trimethylolpropan-trismethacrylat

Ein strahlungsgehärtetes EVA-CPE-Gemisch mit einem Gehalt von 1,3-Divinyl-5,5-dimethylhydantoin als Coreagens ergibt ausgezeichnete absolute Dehnungswerte in Prozenten sowohl vor als nach der Ofenhärtung bei 150°C während 7 Tagen. Der Prozentsatz der verbleibenden Dehnung ist der unter Verwendung von polyfunktionellen Methacrylaten erhaltenen etwas Überlegen; sie ist der unter Verwendung von Triallylcyanurat erhaltenen bei weitem Überlegen.

Verbindungen 1 und 2 ergeben einen Prozentsatz an verbleibender Dehnung, der mit dem bei Verwendung von Triallylcyanurat erhaltenen Wert vergleichbar ist.

Beispiel 11

Coreagenzien in EVA-CPE-Gemischformulierungen.

Die Filme von 30 Mil (0,76 mm) Dicke hergestellt und strahlungsgehärtet nach Beispiel 10 werden unter Verwendung von ASTM D-150 bei 1000 Megahertz getestet, wobei die Dielektrizitätskonstante (K) und der dielektrische Verlustfaktor ( $D_x$ ) bestimmt wird. Diese Daten sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Elektrische Eigenschaften einer strahlungsgehärteten EVA-CPE-Gemischformulierung.

<u>5 Gewichts.-% Coreagens*</u>	<u>3 Megarad</u>		<u>7 Megarad</u>	
	<u>K</u>	<u>Dx</u>	<u>K</u>	<u>Dx</u>
Keines	-	-	3.68	0.016
TAC	3.65	0.018	3.29	0.018
TAIC	3.53	0.016	3.47	0.018
SR 350	-	-	3.58	0.024
SR 351	3.51	0.018	3.34	0.018
Verbindung A	3.34	0.019	3.36	0.018
Verbindung 1	3.28	0.019	3.72	0.017
Verbindung 2	3.32	0.015	3.37	0.017

- \* TAC ist Triallylcyanurat
- TAIC ist Triallylisocyanurat
- SR 350 ist 1,1,1-Trimethylolpropan-trismethacrylat
- SR 351 ist 1,1,1-Trimethylolpropan-trisacrylat

Mit Ausnahme des K-Wertes bei 7 Megarad für Verbindung 1 sind die K- und  $D_x$ -Werte der vorliegenden Verbindungen in Bezug auf die elektrischen Isoliereigenschaften besser als diejenigen der Vergleichsharze, die TAC, TAIC, SR 350 und SR 351 enthaltenden inbegriffen. Niedrigere Werte für K und  $D_x$  sind für bessere elektrische Eigenschaften wünschbar.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**